

**TETRAFLUOROETHYLENE COPOLYMER**

Patent Number: JP10017621  
Publication date: 1998-01-20  
Inventor(s): TAKAKURA TERUO; FUNAKI ATSUSHI; SAKAI NAOKO  
Applicant(s):: ASAHI GLASS CO LTD  
Requested Patent: ■ JP10017621  
Application Number: JP19960176897 19960705  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C08F214/26 ; C08F216/14  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a tetrafluoroethylene copolymer which does not undergo degradation in melt viscosity or mechanical properties even when kept in a molten state at a high temp. for a long time by specifying the compsn. and physical properties of a copolymer obtd. from tetrafluoroethylene and a perfluoro(alkyl vinyl ether).

**SOLUTION:** This copolymer comprises tetrafluoroethylene units and 1-10wt.% units derived from at least one perfluoro(alkyl vinyl ether) represented by the formula: R -O-FC=CF<sub>2</sub> (wherein R is 3-5C perfluoroalkyl), and in the copolymer, the number of terminal -CH<sub>2</sub> OH groups per 10<6> carbon atoms is 7-40; the numbers of terminal -COF groups, terminal -COOH groups, and terminal -CONH<sub>2</sub> groups per 10<6> carbon atoms are each 6 or lower; and the vol. velocity of the copolymer extruded through an orifice having an inner diameter of 2.1mm and a length of 8mm at 380 deg.C under a piston load of 7kg is 0.1-100.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-17621

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月20日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I.	技術表示箇所
C 0 8 F 214/26	MKQ		C 0 8 F 214/26	MKQ
216/14	MKZ		216/14	MKZ

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平8-176897

(22) 出願日 平成8年(1996) 7月5日

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 高倉 輝夫

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 船木 篤

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 酒井 直子

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治

(54) 【発明の名称】 テトラフルオロエチレン共重合体

(57) 【要約】

【課題】良好な成形加工性と溶融粘度の低下の少ない熱安定性を有するPFAを提供する。

【解決手段】PFA中、炭素数10<sup>6</sup>個あたり末端基—CH<sub>2</sub>OH末端基が7～40個、—COF末端基、—COOH末端基および、—CONH<sub>2</sub>末端基が6個以下であるPFA。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】テトラフルオロエチレンと式1で表されるパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）の少なくとも一種との共重合体であって、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく重合単位を1～10重量%含み、共重合体中の $-\text{CH}_2\text{OH}$ 末端基の数が炭素数 $10^\circ$ 個あたり7～40個であり、 $-\text{COF}$ 末端基、 $-\text{COOH}$ 末端基および $-\text{CONH}_2$ 末端基の数が炭素数 $10^\circ$ 個あたりそれぞれ6個以下であり、 $380^\circ\text{C}$ における下記容量流速が0.1～100であるテトラフルオロエチレン共重合体。

容量流速：7kgのピストン荷重下に内径2.1mm、長さ8mmのオリフィスを通して押出される共重合体の容量流速（ $\text{mm}^3/\text{秒}$ ）である。

【化1】 $\text{R}'-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ ・・・式1、  
ただし、式1中、 $\text{R}'$ は炭素数3～5のパーフルオロアルキル基。

【請求項2】テトラフルオロエチレン共重合体が、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 末端基の数が炭素数 $10^\circ$ 個あたり6個以下を含む共重合体と、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 末端基の数が炭素数 $10^\circ$ 個あたり100～300個含む共重合体を混合してなるものである請求項1のテトラフルオロエチレン共重合体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、良好な加工性と熱安定性を有する溶融成形可能なテトラフルオロエチレン共重合体に関するものであり、さらには、高温で長時間放置しても溶融粘度や機械的物性の低下の少ないテトラフルオロエチレン共重合体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】テトラフルオロエチレンとパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）との共重合体（以下、PFAという）は溶融成形可能なフッ素樹脂として知られており、チューブやパイプ、継手、容器、電線被覆などの成形品、コーティング、ライニング、中空成形品の材料として幅広く用いられている。

【0003】PFAはその重合機構より、PFAの分子末端に $-\text{COF}$ 基が微量生成する。また、分子量調節剤としてメタノールを使用する場合、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 基が分子末端に生成する。これらの末端基は、熱的に不安定なため末端基が多量に存在すると成形時の発泡やフッ酸の発生の原因となり、不良成形品の生成や成形機の金型の腐食などを起すことが知られている。

【0004】従来より、これらの不安定末端基を安定化する技術が検討されている。特公昭46-23245号公報には、パーフルオロカーボン重合体をフッ素ラジカル源と密に接触させ、末端基を安定化する方法が提案されている。

【0005】特開昭61-98709号公報には、PF

A中の $-\text{COF}$ 末端基および $-\text{COOH}$ 末端基の少なくとも50%を $-\text{CONH}_2$ 末端基に転換されるのに十分な時間、PFAとアンモニアまたはアンモニアを生成する窒素化合物とを接触させて、熱的に安定で $-\text{CH}_2\text{OH}$ 基を炭素数 $10^\circ$ 個あたり少なくとも15個有するPFAを製造する方法が開示されている。

【0006】また、特公平4-83号公報には、PFAの $-\text{CH}_2\text{OH}$ 末端基、 $-\text{CONH}_2$ 末端基、 $-\text{COF}$ 末端基が炭素数 $10^\circ$ 個あたり6個より少ないペレット状粒子の製造方法について、また、特公平7-30134号公報には、水性重合媒体中で調製したPFAのグラニールの製造方法について、フッ素ガスと接触させて不安定末端基を減少させる方法が提案されている。

【0007】特開平4-20507号公報では、フッ素ガスと接触させて $-\text{COF}$ 末端基および $-\text{COOH}$ 末端基の合計数を炭素数 $10^\circ$ 個あたり7～40個にし、ついでアンモニアガスと接触させることにより $-\text{COF}$ 末端基を完全に $-\text{CONH}_2$ 末端基に変換する方法が提案されている。

【0008】しかし、本発明者らは、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 末端基、 $-\text{COF}$ 末端基、 $-\text{COOH}$ 末端基を炭素数 $10^\circ$ 個に対してそれぞれ6個より少ないPFAは、高温の溶融状態に長時間保持すると、分子の切断に由来すると考えられる溶融粘度低下が起こり、成形品の機械物性が低下してしまうという問題点があることを見出した。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、熱的に安定で、上記の高温の溶融状態に長時間保持しても溶融粘度低下が起こらないPFAを提供する。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、テトラフルオロエチレンと式1で表されるパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）の少なくとも一種との共重合体であって、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく重合単位を1～10重量%含み、共重合体中の $-\text{CH}_2\text{OH}$ 末端基の数が炭素数 $10^\circ$ 個あたり7～40個であり、 $-\text{COF}$ 末端基、 $-\text{COOH}$ 末端基および $-\text{CONH}_2$ 末端基の数が炭素数 $10^\circ$ 個あたりそれぞれ6個以下であり、 $380^\circ\text{C}$ における容量流速が0.1～100であるテトラフルオロエチレン共重合体に関する。

## 【0011】

【化2】 $\text{R}'-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ ・・・式1、  
ただし、式1中、 $\text{R}'$ は炭素数3～5のパーフルオロアルキル基である。

【0012】PFAの製造法として、パーフルオロカーボン、クロロフルオロカーボン、ハイドロフルオロカーボン、ハイドロクロロフルオロカーボン、二酸化炭素などを溶媒とした溶液重合法または、水とパーフルオロカーボン、クロロフルオロカーボン、ハイドロクロロフルオロカーボン、二酸化炭素などを溶媒とした懸濁重合法

のいずれも採用できる。重合は、溶液重合、懸濁重合ともに、溶媒、テトラフルオロエチレン、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）の原料モノマー、連鎖移動剤、場合によってはその他の添加剤を重合反応器に添加され行われる。

【0013】本発明における $-\text{CH}_2\text{OH}$ 末端基を有するPFAを製造するために、連鎖移動剤としてメタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類が用いられ、得られるPFAの熱安定性などの点からメタノールを用いることが好ましい。

【0014】重合開始剤としては、通常のラジカル重合で用いられているものを使用できるが、得られるPFAの安定性の点からフッ素系の過酸化物が好ましい。

【0015】メタノールを連鎖移動剤に用いて得られたPFAは、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 末端基が炭素数 $10^6$ 個あたり $100\sim300$ 個存在する。このPFAを成形するとき、PFA中の $-\text{CH}_2\text{OH}$ 末端基が分解し、成形物中に発泡が生成する原因になるが、高温に溶融した状態で長時間保持してもPFAの溶融粘度がむしろ高くなり、得られる成形品の機械物性は向上する。

【0016】その理由として、分解した $-\text{CH}_2\text{OH}$ 末端基の一部分は末端基どうしが反応して結合すると推測される。したがって、成形中に発泡の生じない程度の $-\text{CH}_2\text{OH}$ 末端基を有したPFAは、高温に溶融した状態で長時間保持しても溶融粘度の低下が抑えられると考えられる。

【0017】PFA中の $-\text{CH}_2\text{OH}$ 末端基の数は、炭素数 $10^6$ 個あたり $7\sim40$ 個であり、特に $7\sim14$ 個であることが好ましい。 $7$ 個未満では高温に溶融した状態で長時間保持すると溶融粘度が低下してしまい、 $40$ 個超では成形時の発泡の原因になる。

【0018】また、 $-\text{COF}$ 末端基、 $-\text{COOH}$ 末端基および $-\text{CONH}_2$ 末端基は熱的に不安定であり発泡の原因となるが、上記のように末端基どうしが反応しないため、これらの末端基の数が炭素数 $10^6$ 個あたりそれぞれ $6$ 個である。

【0019】メタノールを連鎖移動剤に用いて得られるPFAをフッ素化することにより所望の $-\text{CH}_2\text{OH}$ 末端基の数とすることは、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 末端基がまず $-\text{COF}$ に変化して $-\text{COF}$ 末端基の数が異常に増えてしまうため好ましくない。

【0020】本発明のPFAは、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 末端基が炭素数 $10^6$ 個あたり $6$ 個以下のフッ素化されたPFAと、メタノールを連鎖移動剤に用いて得られる $-\text{CH}_2\text{OH}$ 末端基を $100\sim300$ 個有するPFAをブレンドして均一に混合した後、好ましくはペレット化することにより得られる。

【0021】ブレンドは、通常の固体の混合機、たとえば、櫛型混合機、容器回転型混合機などを使用できる。

【0022】本発明のPFA中のパーフルオロ（アルキ

ルビニルエーテル)に基づく重合単位は $1\sim10$ 重量%である。 $1$ 重量%未満では溶融成形が困難となり、 $10$ 重量%超ではテトラフルオロエチレン重合体の優れた特性が損なわれる。

【0023】また、本発明のPFAの容量流速は、 $0.1\sim100$ である。 $0.1$ 未満では高分子量PFAとなり溶融成形性が低下し、 $100$ 超では低分子量PFAとなり機械的特性が著しく低下する。

【0024】

#### 10 【実施例】

【末端基の分析】PFA粉末を $340^\circ\text{C}$ 、 $20$ 分間圧縮成形して厚さ $0.25\sim0.3\text{mm}$ のフィルムを赤外吸収スペクトル分析し、含有量既知のフィルムの赤外吸収スペクトルと比較して末端基の種類を決定し、その差スペクトルより末端基の個数を算出した。この分析法は、特公平4-83号公報に記載されている。

【0025】【容量流速の測定】溶融粘度の目安として、容量流速を採用した。測定方法は、島津製作所製高下式フローテスターを用い、PFAを内径 $11.3\text{mm}$ のシリンダーに入れ、温度 $380^\circ\text{C}$ で $5$ 分間保った後、 $7\text{kg}$ のピストン荷重下に内径 $2.1\text{mm}$ 、長さ $8\text{mm}$ のオリフィスを通して押出した押出速度( $\text{mm}^3/\text{sec}$ )を容量流速とした。容量流速が大きいほど溶融粘度が低い。

【0026】【実施例1】水 $4372\text{g}$ 、トリクロロトリフルオロエタン $2719\text{g}$ 、メタノール $505\text{g}$ 、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル） $286\text{g}$ 、テトラフルオロエチレン $747\text{g}$ を反応器に仕込み、反応器の内温を $50^\circ\text{C}$ に昇温した。圧力は $13.2\text{kg}/\text{cm}^2$ であった。

【0027】重合開始剤としてジ（パーフルオロプロチリル）パーオキシドのトリクロロトリフルオロエタン $1\%$ 溶液を仕込み重合を開始させた。重合の開始とともに低下する圧力を一定になるようにテトラフルオロエチレンを後添加した。重合開始剤は、重合速度が一定になるように断続的に合計 $18\text{g}$ 仕込んだ。テトラフルオロエチレンの仕込み量が $1140\text{g}$ で重合を停止した。

【0028】得られたスラリー状のPFAに、水 $5000\text{g}$ を加え、攪拌しながら温度を $70^\circ\text{C}$ まで上げ、トリクロロトリフルオロエタンを留去するとともにPFAを造粒し、直径 $3\text{mm}$ のビーズ $1170\text{g}$ を得た。

【0029】得られたPFAは、（テトラフルオロエチレンに基づく重合単位）／（パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）に基づく重合単位）の組成が $98.1/1.5$ （モル比）であり、容量流速が $17.0$ であった。また、存在する末端基は、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ および $-\text{COF}$ であり、炭素数 $10^6$ 個あたり、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 末端基は $220$ 個、 $-\text{COF}$ 末端基は $2$ 個であった。このビーズ状PFAを以下、重合上りPFAという。

【0030】 $4$ リットルの反応器に重合上りPFA $1\text{k}$

gを仕込み、密閉し、窒素ガスで十分に置換脱気し、フッ素ガス/窒素ガス組成が20/80(モル比)の混合ガスの圧力2kg/cm<sup>2</sup>、温度230°Cの条件に4時間保った。フッ素化反応終了後、室温まで冷却し、未反応ガスをバージし、オートクレーブ内を充分窒素置換したのち中のPFA(以下、フッ素化PFAという)を得た。このフッ素化PFAの容量流速は16.6であった。炭素数10<sup>6</sup>個あたりの-CH<sub>2</sub>OH末端基は存在せず、-COF末端基は1個以下であった。

【0031】重合上りPFA1重量部に対してフッ素化PFA20重量部の割合でビーズの状態ブレンドし、径30mmの単軸押出機を用いてペレット化した。得られたペレットは-CH<sub>2</sub>OH末端基が11個、-COF末端基が1個以下であった。このペレットを340°C、30分間オープンに置いて、発泡および容量流速の変化について試験を行った。発泡の度合いは少なく、容量流速の変化は-1%であった。

【0032】【実施例2】重合上りPFA1重量部に対してフッ素化PFA10重量部の割合でビーズの状態ブレンドし、実施例1と同様にしてペレット化した。得

られたペレットは、-CH<sub>2</sub>OH末端基が17個、-COF末端基が1個以下であった。このペレットを実施例1と同様に340°C、30分間オープンに置いて、発泡および容量流速の変化について試験を行った。発泡の度合いは少なく、容量流速溶融粘度の変化は-3%であった。

【0033】【比較例1】重合上りPFAの発泡および溶融粘度の変化について試験を実施例1と同様に行った結果、発泡の度合いは大きく、容量流速の変化は-35%であった。

【0034】【比較例2】実施例1のフッ素化PFAの発泡および溶融粘度の変化について試験を実施例1と同様に行った結果、発泡の度合いは少なく、容量流速の変化は+20%であった。

【0035】

【発明の効果】炭素数10<sup>6</sup>個あたり-CH<sub>2</sub>OH末端基が7~40個、-COF末端基、-COOH末端基および、-CONH<sub>2</sub>末端基がそれぞれ6個以下であるPFAは、高温時の溶融状態において発泡がなく、溶融粘度や機械的物性の低下の少ない効果を有する。